

ОБЗОРНАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗИМНЕЙ ЕВРОПЕЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО СПЕКТРОХИМИИ ПЛАЗМЫ "WINTER 99" (январь 1999 г., Франция, г. По)

А.А.Пупышев

Уральский государственный технический университет
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Ежегодно или на Американском континенте, или в Европе проводятся зимние конференции по спектрохимии плазмы. Для участия в работе данных конференций собираются ведущие спектроскописты из многих стран мира. В январе 1999 г. такая очередная зимняя Европейская конференция, на которую мы (проф. Музгин В.Н. и проф. Пупышев А.А.) были приглашены организаторами со своим докладом (Термохимические процессы и транспорт ионов в ICP-MS: теоретическое описание и экспериментальное подтверждение), состоялась в г. По на самом юге Франции. Название конференции - "зимняя", по нашим понятиям, весьма условное, так как среднезимняя температура в этом месте +10°C и пальмы, а в городе основной растительностью являются именно пальмы, продолжали зеленеть, а лебеди на прудах – плавать.

Данная конференция была посвящена спектрохимическому анализу с индуктивно-связанной плазмой, плазмой постоянного тока, микроволновой индуцированной плазмой и плазмой тлеющего разряда, соединенных с оптическими и масс-спектрометрическими детекторами. Данные направления, за исключением плазмы постоянного тока, как мы еще раз убедились, наиболее бурно и успешно развиваются в современной атомной спектromетрии. К сожалению, по публикациям наших отечественных центральных журналов, посвященных вопросам аналитической химии, такой тенденции совершенно не видно.

В работе конференции во Франции приняло участие более 700 человек из 32 стран мира, более 30 ведущих фирм, в том числе Jobin Yvon, Perkin-Elmer, Finnigan Mat, Varian, Micromass, LECO, Thermo Jarrel Ash, VG, Hewlett Packard, Spectro и др. Присутствовали на конференции представители некоторых ведущих международ-

ных журналов по атомной спектromетрии (Journal of Analytical Atomic Spectroscopy, ICP Information Newsletter, Analytical Abstracts, Analysis). Участникам конференции бесплатно предлагались несколько номеров журналов, в частности, с основными докладами предыдущей зимней конференции (JAAS. 1998. V. 13, № 9). Для нас это было большим подарком, так как наша страна сейчас не закупает все основные журналы по атомной спектromетрии и, соответственно, не реферирует их.

Конференция продолжалась неделю. Первый день был посвящен традиционно докладам представителей фирм, и для желающих проводились краткосрочные **платные** курсы по основным направлениям спектрохимии плазмы. Все последующие дни ежедневно проводилась сессия с пленарными и приглашенными докладами определенной тематики и стендовая сессия по той же тематике. Основные направления работы сессий:

- подготовка и введение образцов;
- биомедицинский анализ и анализ продуктов;
- альтернативные плазменные источники;
- экология и геонауки;
- изотопные измерения;
- будущее приборов;
- ICP-MS высокого разрешения.

Всего было представлено 10 пленарных и 26 приглашенных докладов, в том числе и наш. Стендовых докладов было вывешено огромное количество. Эти доклады были размещены с первого дня и с ними можно было знакомиться в любое время. Необходимо отметить очень высокое качество представляемой информации. Например, стендовые доклады представляли планшеты примерно 2 x 2 м², выполненные большей частью полностью на цветных плоттерах. Одновременно имеется копия этого стенда формата

А3 или А4, которую может получить каждый желающий. Произносимые доклады сопровождались слайдами, проецируемыми через компьютер, что позволяет реализовать огромные возможности иллюстративного материала (мультипликация, совмещение изображений, изменение масштабов и др.).

По материалам работы конференции можно выделить следующие основные интересные области исследований и практических разработок.

Очень важный вопрос для каждого аналитика – получение чистой воды. Главное направление в современной аналитике – это очистка воды обратным осмосом при продавливании через мембраны, удаляющие взвеси, ионы, органические молекулы и т. д. Процесс очистки обычной воды до высокочистой осуществляется в реальном масштабе времени, с достаточной скоростью на небольших лабораторных аппаратах, с одновременным контролем качества воды по электропроводности. Наблюдение в действии таких очистителей вместо наших громоздких дистилляционных аппаратов и медленных ионообменных колонок высокой очистки оставляет неизгладимое впечатление.

Рассматриваются вопросы применения чистых комнат класса 100 и 10 при использовании высокочувствительных методов атомной спектроскопии и, особенно, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Наши экскурсии в лаборатории Германии и Франции показывают, что это действительно выполняется как в варианте применения чистых боксов, где размещается система ввода пробы, так и в варианте чистых комнат, где можно вести пробоподготовку или размещать спектральный прибор. Применение чистых зон и комнат резко снижает поправку холостого опыта, пределы обнаружения и повышает воспроизводимость результатов анализа.

Много было представлено работ по микроволновому вскрытию проб разнообразнейшего состава. Эта техника стала обычной в любой лаборатории вне нашей страны. Предлагаемые печи обычно рассчитаны на автоклавное вскрытие 0,1–1,0 г пробы, температуру до 200–250°С, имеют контроль основных параметров, автоматическое управление и регистрацию хода процесса в каждом автоклаве с помощью ЭВМ. Но сейчас развивается и несколько иное направление – вскрытие при атмосферном давлении и воздействии сфокусированного микроволнового излучения. В этом случае легче подобрать материал посуды, объем колбы может быть 100–250 мл, резко

расширяется круг применяемых реагентов и вскрываемых образцов, можно применять образцы массой до 10 г. можно автоматически добавлять реагенты во время процесса вскрытия. Основные области применения: экология, нефтехимия, пищевая промышленность, металлургия, биологические материалы.

Много работ было представлено по тлеющему разряду. Атомно-эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом успешно применяется в последние годы для контроля состава компактных объектов, успешно конкурируя с традиционным использованием искрового возбуждения. Особое внимание привлекают у аналитиков более низкие пределы обнаружения, высокая точность, меньшая степень влияния структуры и состава на результаты анализа, узкие спектральные линии, возможность высокочувствительного определения азота, кислорода, углерода, серы. Представленные доклады были посвящены как применению, так и развитию этого спектрального источника. Рассматривается возможность реализации тлеющего разряда не только в аргоне, но и в других газах, что позволяет изменять характеристики катодного распыления слоя пробы. Реализован в практических приборах способ проведения профилирования состава пробы по глубине. В последнем случае происходит последовательное катодное распыление поверхности пробы, с одновременным контролем интенсивности спектральных линий и полуколичественным анализом. Это крайне необходимо для изучения состава и толщины различных покрытий. Развивается тлеющий радиочастотный разряд, позволяющий контролировать элементный состав различных непроводящих объектов, в том числе и разнообразных пластмасс. Интересно применение тлеющего разряда для контроля состава высокочистого графита. Успешно развивается и теория данного спектрального источника.

Больше всего работ было посвящено методу ICP-MS [1]. Этот сравнительно молодой метод продолжает стремительно развиваться. Для нашей страны он представляется пока чаще всего экзотикой, однако во всем мире этот метод стал уже рядовым, причем в ряде лабораторий уже сменилось несколько поколений таких спектрометров. Основные преимущества данного метода анализа:

1. Высочайшая чувствительность и низкий уровень фона. Для большинства элементов предел обнаружения составляет менее 0,001 мкг/л.
2. Возможность регистрации любого элемента Периодической таблицы.

3. Очень широкий линейный динамический диапазон градуировочного графика – до 8 порядков величины.

4. Быстрый многоэлементный количественный анализ с относительной погрешностью до 3 %.

5. Очень быстрый (3-5 мин.) безэталонный полуколичественный анализ на 70-80 элементов с относительной погрешностью 10-30 %.

6. Изотопный анализ с относительной погрешностью 0,2 % и изотопной чувствительностью лучше $1 \cdot 10^{-6}$ на соседних массах.

7. Полный компьютерный контроль процесса настройки приборов, оптимизации их параметров и анализа.

8. Возможность круглосуточной работы в условиях заводских аналитических лабораторий.

Недостатки метода:

1. Ограниченная чувствительность по легким элементам и элементам, имеющим высокие потенциалы ионизации.

2. Сильные спектральные помехи от изобарных изотопов, молекулярных компонентов плазмы.

3. Матричные помехи, приводящие к дискриминации аналитического сигнала.

4. Трудности промывки распылительной системы из-за высокой чувствительности метода.

5. Высокие расходы аргона (но они одинаковы с методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой - ICP-AES).

6. Большая стоимость прибора и необходимость высокой квалификации аналитика.

Представленные на конференции доклады в основном были направлены на преодоление именно этих недостатков.

Традиционным путем уменьшения спектральных наложений является использование масс-спектрометров высокого разрешения, в первую очередь, – с двойной фокусировкой, т.е. цилиндрический конденсатор в сочетании с секторным магнитным полем. Масс-спектрометры такого типа получают, конечно, достаточно громоздкими и дорогими. Но при разрешении порядка 10000 они позволяют устранить большинство спектральных наложений, а при разрешении 300, как у обычно применяемых квадрупольных масс-анализаторов, эффективность анализатора с магнитным сектором резко увеличивается и предел обнаружения понижается практически на 2 порядка. Улучшение спектрального разрешения повышает точность анализа. Поэтому применение таких ICP-MS спектрометров в зарубежных лабораториях является уже обычным. На конференции было представлено достаточно

много докладов данного направления и даже одна сессия была полностью посвящена этому вопросу.

Расширяется использование времяпролетных масс-спектрометров для масс-спектрометрии плазмы индуктивно-связанного разряда и тлеющего разряда. Нужно отметить, что данные масс-спектрометры, являясь высокоскоростными, остаются единственными из всех, позволяя проводить одновременные измерения изотопов всех элементов. Эти приборы имеют хорошие перспективы по снижению матричных влияний в ионном пучке. Часто применяются они в сочетании с методами и приборами хроматографии, позволяя в реальном масштабе времени идентифицировать состав фракций, выходящих из хроматографических колонок.

Несколько лет назад для уменьшения спектральных влияний и резкого улучшения возможности определения Mg, Ca, K, Fe, Sr при использовании квадрупольных масс-спектрометров, имеющих низкое разрешение, было предложено использовать режим холодной плазмы [2]. При понижении мощности генератора плазмы и повышении скорости потока аэрозоля температура плазмы уменьшается до 3000-4000 К. При этом эффективность образования аргонсодержащих ионов резко снижается, существенно уменьшается спектральное наложение данных ионов и появляется возможность определения вышеуказанных элементов в обычных квадрупольных масс-спектральных приборах низкого разрешения. Недостатком этого способа является необходимость определения разных элементов при использовании двух разных режимов прибора, т.е. не одновременно. Но этот способ успешно можно применять и, как видно по конференции, он продолжает применяться для анализа различных объектов.

Несколько раньше было предложено использовать так называемую гексапольную ячейку между интерфейсом и масс-анализатором, заполненную инертным газом типа гелия. При столкновении ионов с гелием энергия ионов снижается до менее 1 эВ, это улучшает разрешение и форму спектрального пика. В случае использования магнитных спектрометров отпадает необходимость в двойной фокусировке.

Однако сейчас для решения данной проблемы предложено более кардинальное решение: ICP-MS спектрометры с динамической реакционной ячейкой. После интерфейса ионный поток попадает в динамическую реакционную ячейку, заполненную молекулярным газом, поступаю-

щим с определенной скоростью. В результате обмена зарядами между основными ионами из плазмы и газом, заполняющим ячейку, резко ослабляется интенсивность ионных пиков Ar , ArO , ArOH , ArCl , ArF , Ar_2 . Это дает возможность с высокой чувствительностью определять такие элементы, как K , Ca , Fe , Mn , As и Se , поскольку спектральные помехи от аргонсодержащих ионов отсутствуют. Таким образом, за счет реакционной ячейки улучшается спектральное разрешение масс-спектрометра. При этом сохраняется возможность одновременного определения других элементов. Фирмой Perkin-Elmer выпущен первый серийный прибор ELAN 6100, реализующий данный принцип.

Одним из слабых звеньев атомной спектроскопии является техника ввода проб в прибор, определяющая пределы обнаружения, матричные влияния, память, воспроизводимость результатов анализа. Поэтому работ по этому направлению было много, и этот вопрос, естественно, не закрыт.

Так, например, ведутся многочисленные экспериментальные исследования характеристик аэрозоля в различных распылительных камерах и с использованием разных распылителей. Моделируется теоретически образование аэрозоля и работа всей распылительной системы. Разрабатываются высокоэффективные распылители, производящие наиболее тонкий аэрозоль и обеспечивающие лучшие пределы обнаружения. Предложено много конструкций микрораспылителей, расходующих 50–100 мкл раствора в мин. Они необходимы, в первую очередь, для систем хроматограф – ICP-MS. Весьма удобны конструкции прямого распыления, обеспечивающие малый эффект памяти в случае таких сложных в определении элементов, как ртуть и йод. Развивается метод электрораспыления, который считается лучшим способом прямого ввода. Интересно применение термораспылителей. В них происходит разрыв струи жидкости при расширении паров растворителя внутри капилляра за счет микроволнового нагрева. Разрабатываются способы ввода суспензий в ICP-MS.

Несколько работ было посвящено совершенствованию техники мембранной десольватации анализируемых проб, особенно в сочетании с ультразвуковыми распылителями. Это позволяет резко снизить нагрузку от раствора на плазму ICP, что уменьшает матричные влияния и спектральные наложения.

Также для снижения спектральных и ионизационных помех, возможности введения в плаз-

му микрообъемов образцов продолжает развиваться техника электротермического испарения в индуктивно-связанную плазму, подобная технике электротермической атомизации в атомно-абсорбционной спектроскопии. Это позволяет анализировать даже пластмассы.

Было проведено очень много работ по выделению элементов из матрицы и введению в спектральный источник в виде гидридов, хлоридов, фторидов, бромидов и в атомарном виде (для ртути). Эта техника газовой экстракции пользуется огромной популярностью, непрерывно совершенствуется. Применяется она в сочетании с методами атомной абсорбции, атомной эмиссии и масс-спектрометрии.

Множество работ было представлено по использованию лазерной абляции в сочетании с атомно-эмиссионной и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой. Интерес к этому направлению понятен, так как способ позволяет проводить анализ твердых проб практически без пробоподготовки, осуществлять картирование элементного состава поверхности пробы, подвергать образец минимальному разрушению. Усилия исследователей направлены на развитие оптических квантовых генераторов, обеспечивающих эффективное испарение пробы с меньшим влиянием матрицы, на повышение точности количественных измерений. В частности, есть примеры успешного применения для градуирования с лазерной абляцией водных стандартов после высушивания. Многие биологические пробы могут вводиться в спектральный источник с помощью лазерной абляции после замораживания. Основные объекты анализа – горные породы и минералы, пластмассы, ядерное топливо, графитовый порошок после прессования и др.

Достаточно много работ было посвящено исследованию процессов в плазменных источниках, интерфейсах. Поскольку наш доклад был именно данного направления, то мы внимательно знакомимся с такими докладами и обсуждали их, порой со спорами, с ведущими учеными мира. Не углубляясь в подробности этих достаточно сложных, но необходимых и энергично прорабатываемых вопросов, необходимо отметить, что сейчас сложилась интересная ситуация: мы имеем прекрасные аналитические приборы, однако физические и термохимические процессы, происходящие в них, изучены слабо. Это пока несколько сдерживает развитие методов.

Продолжают интенсивно разрабатываться и применяться в качестве приемников излучения твердотельные детекторы с накоплением или

переносом заряда [3]. Эти детекторы представляют собой плоские матрицы с чувствительными ячейками (пиксели) микронных размеров. Такие матрицы содержат до 70000 ячеек. Данная матрица, позволяя осуществлять фотоэлектрическую регистрацию спектра, обладает свойством фотопластинки в возможности пространственного разнесения спектров. Применение таких матриц вместо фотоэлектронных умножителей позволяет резко уменьшить габариты спектральных приборов и упростить их конструкцию. Появляется возможность выведения для каждого определяемого элемента нескольких спектральных линий (допустим, 5), визуализировать спектр. При использовании спектрального прибора среднего и высокого разрешения на 1 спектральную линию приходится от 3 до 10 элементарных ячеек матрицы. Это дает возможность при выводе информации на ЭВМ легко определять значение величины сигнала в максимуме пика, интегрировать сигнал, выбирать точки для измерения фона, корректировать спектральные наложения и др. Такие детекторы обладают очень малыми шумами и высокой чувствительностью. Отмечается, что за последние 5 лет, благодаря использованию и совершенствованию данных детекторов, предел обнаружения в методе ICP-AES понизился на порядок. Динамический диапазон таких детекторов сейчас составляет около 8 порядков, погрешность измерения менее 1 %. Основное применение – одновременный многоэлементный атомно-эмиссионный и атомно-абсорбционный анализ.

Очень много практических работ было представлено по сочетанию высокоэффективных хроматографических систем с ICP, плазмой низкого давления, микроволновой плазмой. Это позволяет обнаруживать, в каких формах присутствует контролируемый элемент в анализируемых объектах. Особенно важны такие определения для металлоорганических соединений.

Удивительно много, но это, по-видимому, только для нас, было представлено работ по изотопному анализу методом ICP-MS. Данный метод обеспечивает, как известно, быстрый изотопный анализ. Применение способа изотопного разбавления, легко реализуемого в методе ICP-MS, позволяет существенно повысить точность обычного количественного элементного анализа. На конференции были представлены работы по изотоп-

ному анализу различных компонентов ядерного горючего. Это обычные объекты анализа для нас. Но при этом было очень много работ по многоизотопному анализу экологических и пищевых объектов. Решение данных вопросов необходимо для картирования распределения изотопов по различным районам с целью выделения отклонений и техногенных изменений. Многие работы посвящены вопросу повышения точности изотопного анализа.

Большое количество работ было приведено по анализу органических веществ методами ICP-MS и ICP-AES.

Как видно из этого краткого обзора множества докладов, представленных на XIV зимней конференции по спектроскопии плазмы, направления развития современной атомной спектроскопии весьма разнообразны. Имеются огромные достижения в практической и теоретической части, осваиваются перспективные области. При этом следует заметить, что еще несколько лет назад мы даже не знали о большинстве этих областей. К сожалению, развитие современной спектроскопии плазмы идет, в отличие от прошлых лет, практически без участия нашей страны, хотя и с активным участием российских ученых, активно работающих в зарубежных фирмах.

Следующая зимняя конференция по спектроскопии плазмы "WINTER 2000" состоится 10-15 января 2000 г. в Fort Lauderdale, Флорида, США. Руководитель конференции – доктор Ramon Barnes, P.O. Box 666, Hadley, MA 01035-0666 USA; Tel.: (413)5452294; Fax: (413)545-3757; e-mail: winterconf@chem.umass.edu; <http://www.chem.umass.edu/WinterConf2000>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Музгин В. Н., Емельянова Н. Н., Пупышев А. А. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – новый метод в аналитической химии // Аналитика и контроль. 1998. № 3-4. С. 3-25.
2. Луцак А. К., Пупышев А. А. Режим "холодной" плазмы в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Обзор) // Аналитика и контроль. 1998. № 2. С. 15-19.
3. Шелпакова И. Р., Гаранин В. Г., Чанышева Т. А. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) в спектральном анализе // Аналитика и контроль. 1998. № 1. С. 33-40.